

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Kazuto OKAZAKI et al.

Serial No.: Herewith

Group Art Unit: TBD

Filed: November 3, 2000

Examiner: TBD



Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

=====

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

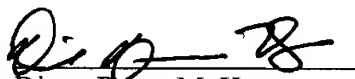
Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Enclosed are copies of Japanese Priority Document No. 11-315914 for the above-described application. Accordingly, the claim for priority under 35 U.S.C. § 119 is satisfied.

It is believed that no fee is required. If any additional fees are required, the Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 13-2165.

Respectfully submitted,

  
Diane Dunn McKay  
Reg. No. 34,586  
Attorney for Applicant

DATE: November 3, 2000

Mathews, Collins, Shepherd & Gould  
100 Thanet Circle, Suite 306  
Princeton, NJ 08540-3662  
(609) 924-8555

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC914 U.S. PRO  
09/705661  
11/03/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 5 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 1 5 9 1 4 号

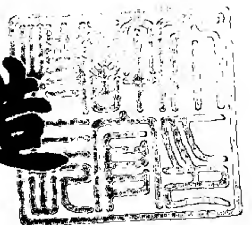
出 願 人  
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2 0 0 0 年 8 月 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 6 1 8 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0407

【提出日】 平成11年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 23/88  
C07C 47/22

【発明の名称】 アクリル酸の製造方法およびアクリル酸の製造装置

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 岡崎 和人

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 松本 行弘

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 坂元 一彦

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 百々 治

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル酸の製造方法およびアクリル酸の製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製し、得られた該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応させてアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得、かつ該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造工程に付属する熱交換器で使用することを特徴とする、アクリル酸またはアクロレインの製造方法。

【請求項 2】 該蒸発器に供給する該液状熱媒の温度が 0 ～ 5 0 ℃ の範囲であることを特徴とする、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 液状熱媒が水またはブラインである、請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 該熱交換器が、アクリル酸捕集塔に付属する捕集溶剤の冷却器、アクリル酸捕集塔付属循環冷却器、溶剤分離塔付属冷却器、またはアクリル酸精製塔付属凝縮器の少なくともいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 該冷熱媒を、更に、メタクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルプラントに付属する熱交換器で使用することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 更に、該熱交換器で使用した後の冷熱媒を、再び液状熱媒として使用するものである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 プロピレンおよび／またはプロパン蒸発器に導入する該液状熱媒の導入量を変化させて該液化プロピレンおよび／またはプロパンのガス化量を調整することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 液化プロピレンおよび／またはプロパンを液状熱媒を用いてガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製する手段、該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応してアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得る手段、該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造に付属す

る熱交換器で使用する手段とを含む、アクリル酸またはアクロレインの製造装置。

【請求項 9】 更に、該冷熱媒を調製する手段において、該液状熱媒の温度調整手段または流量調整手段を含むことを特徴とする、請求項 8 記載の製造装置。

【請求項 10】 更に、該熱交換器で使用した冷熱媒を、該冷熱媒を調製する手段に循環する手段を含むことを特徴とする、請求項 8 または 9 記載の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル酸等の製造原料であるプロピレンおよび／またはプロパンをガス化する際に発生する潜熱を利用して冷熱媒を調製し、これをアクリル酸等の製造工程で使用する熱交換器に循環させるアクリル酸等の製造方法、および該方法に好ましく用いられるアクリル酸等の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

アクリル酸エステル類は、アクリル繊維共重合体用、あるいはエマルションとして粘接着剤に用いられる他、塗料、繊維加工、皮革、建築用材等として用いられ、その需要は拡大している。このため、安価な原料を使用し大型化を可能とし、しかも環境汚染の少ないプロセスの開発が求められ、現在、これらアクリル酸エステル類の原料となるアクリル酸等は、プロピレン等の接触気相酸化反応によって製造されている。

【0003】

この接触気相酸化反応によるアクリル酸の製造プロセスの例をアクリル酸原料等の流れを太線で、冷却水の流れを細線で示した図 1 を用いて説明する。

【0004】

まず、接触気相酸化反応に際しては、文字通り原料をガスで供給する必要があり、プロピレン蒸発器 3 を介して液化プロピレンをガス化して反応器 4 に供給す

る。プロピレン等を接触気相酸化反応触媒の存在下に分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化すると、目的物であるアクリル酸の他、酢酸等の副生物を含む混合ガスが反応生成物として得られる。このため、接触気相酸化によって生成して得た混合ガスをアクリル酸捕集塔 5 に導いてアクリル酸捕集溶剤と接触させて冷却、吸収捕集し、アクリル酸と酢酸等の副生物を含有する液を得、次いでこれを溶剤分離塔 6 にて含まれる溶剤を除去し、次いで精製塔 7 で蒸留してアクリル酸を分離、精製して製品を得る。

【0005】

ここに、従来は、該蒸発器 3 に水蒸気 17 を供給し、水蒸気 17 の高エネルギーを使用して液化プロピレンをガス化していた。また、熱交換後の水蒸気 17 の凝縮ドレインは、その顕熱を利用するためにボイラー給水に利用していた。

【0006】

しかしながら、この方法では、水蒸気の有すエネルギー量が高いため、水蒸気 17 の圧力や供給量が少し変動しても、該プロピレンガスの蒸発圧力や乾き度が不安定となる。このため、接触気相酸化反応でアクリル酸を製造する場合には、原料ガス組成が変動するために反応系自体が不安定となりやすい。また、アクリル酸捕集塔へ供給されるガス中のアクリル酸濃度も変動し、この結果、該塔内における重合や閉塞等のトラブルが生じ、重合物発生による吸収効率が低下する。また、吸収効率の低下等によってアクリル酸捕集溶液中のアクリル酸濃度が低下し、溶剤分離塔で溶剤を分離する際に、該塔の負荷が上昇することもある。

【0007】

一方、該アクリル酸の製造では、接触気相酸化反応で得たアクリル酸を精製するため、アクリル酸捕集塔 5 や溶剤分離塔 6、精製塔 7 等を有し熱交換により吸収、分離、精製の効率を向上させる多くの熱交換器を配設している。具体的にはアクリル酸捕集溶剤の冷却装置 8、精製塔付属凝縮器 11、凝縮器 10 等がある。これら熱交換器で使用される冷却水は、冷水塔や冷凍機等の液状熱媒供給設備 1 から供給されるが、該冷却水の温度が季節によって変動するため冷却水温の上昇によって熱交換能力が低下する。また、このような温度上昇を防ぐには、液状熱媒の冷却のための新たな電力が必要となる。

## 【 0 0 0 8 】

加えて、溶剤分離塔 6 の場合を例に挙げれば、該塔の塔頂留出物は凝縮器 1 0 により凝縮、冷却されるが、アクリル酸捕集塔での吸収効率が低下すると、これに続く溶剤分離塔における負荷が上昇し、更に、凝縮器 1 0 の負荷も上昇することがある。このような負荷の上昇と前述の冷却水温の上昇による熱交換能力の低下とが相まって、溶剤分離塔の塔頂留出物の十分な凝縮が困難となる。更に、該留出物中には溶剤の他に、アクリル酸、重合性の副生成物等が含まれており、かつ溶剤分離塔が減圧下で運転されることが多いため、該留出物の凝縮が不十分な場合には、凝縮器後流の真空発生装置で重合物の飛散量が増大し、真空発生装置や配管で重合や閉塞等の問題を引き起こす場合もある。この結果、該塔の操作圧を抑制することが困難となり、あるいは不可能となる。更に、これらによって溶剤分離塔内での重合を招き、製品の品質劣化などのトラブルを引き起こすこともある。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、従来は、蒸発器 3 に水蒸気 1 7 を供給することによる重合物の問題では、定期的に付着した重合物を除去するにすぎなかった。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、アクリル酸などの製造プロセスを詳細に検討した結果、プロピレン蒸発器においてガス化のために供給する水蒸気 1 7 を液状の熱媒に代えたところ、原料ガスの安定な供給に伴いアクリル酸の製造の全システムが極めて安定し、重合物や閉塞を抑制し、同時に該ガス化に際して得られる冷熱媒を使用して、従来の冷却器に必要とされた消費電力も削減できることを見出し、本発明を完成させた。

## 【 0 0 1 1 】

即ち、上記課題は、以下の（１）～（１０）によって達成される。

## 【 0 0 1 2 】

（１） 蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製し、得られ



た該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応させてアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得、かつ該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造工程に付属する熱交換器で使用することを特徴とする、アクリル酸またはアクロレインの製造方法。

【0013】

(2) 該蒸発器に供給する該液状熱媒の温度が0～50℃の範囲であることを特徴とする、上記(1)記載の製造方法。

【0014】

(3) 液状熱媒が水またはブラインである、上記(1)または(2)記載の製造方法。

【0015】

(4) 該熱交換器が、アクリル酸捕集塔に付属する捕集溶剤の冷却器、アクリル酸捕集塔付属循環冷却器、溶剤分離塔付属冷却器、またはアクリル酸精製塔付属凝縮器の少なくともいずれか1つであることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

【0016】

(5) 該冷熱媒を、更に、メタクリル酸および／または(メタ)アクリル酸エステルプラントに付属する熱交換器で使用することを特徴とする、上記(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

【0017】

(6) 更に、該熱交換器で使用した後の冷熱媒を、再び液状熱媒として使用するものである、上記(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

【0018】

(7) プロピレンおよび／またはプロパン蒸発器に導入する該液状熱媒の導入量を変化させて該液化プロピレンおよび／またはプロパンのガス化量を調整することを特徴とする、上記(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法。

【0019】

(8) 蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製する手段、

該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応してアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得る手段、該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造に付属する熱交換器で使用する手段とを含む、アクリル酸またはアクロレインの製造装置。

【0020】

(9) 更に、該冷熱媒を調製する手段において、該液状熱媒の温度調整手段または流量調整手段を含むことを特徴とする、上記(8)記載の製造装置。

【0021】

(10) 更に、該熱交換器で使用した冷熱媒を、該冷熱媒を調製する手段に循環する手段を含むことを特徴とする、上記(8)または(9)記載の製造装置。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の第一は、蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製し、得られた該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応させてアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得、かつ該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造工程に付属する熱交換器で使用することを特徴とする、アクリル酸またはアクロレインの製造方法である。

【0023】

従来は、液化プロピレンおよび／またはプロパンをガス化する際に水蒸気17を使用していたが、水蒸気は高エネルギーを有するため、該蒸発器に供給される水蒸気量の圧力や流量が少し変動しても、ガス化されるプロピレンおよび／またはプロパン量の変動し、その結果、気相接触反応器に供給する原料ガス組成が変動し、接触気相酸化反応自体が不安定となっていた。しかしながら、本発明では水蒸気17に代えて液状の熱媒を使用することでガス化自体を安定化し、反応系全体及びこれ以降に連続するアクリル酸製造工程全体を安定化することができる。しかも、従来は使用後の水蒸気17のドレインは、顕熱を利用するためにボイラー給水に再利用するに過ぎなかった。しかしながら、本発明では液状熱媒を使

用するため該ガス化に伴い大量の冷熱媒を得ることができ、この冷熱媒を積極的にアクリル酸製造プロセス等の各熱交換器の冷熱媒として使用することで、熱交換器で消費する電力を削減することができる。なお、本発明で使用する「液状熱媒」とは、アクリル酸やアクロレイン製造原料となる液化プロピレンおよび／またはプロパンをガス化するに際して使用する際の熱媒をいう。また、蒸発器 3 の供給の際に液状であればよく、他の熱交換器に循環使用する際や使用の後にガス化し、または固化してもよい。また、「冷熱媒」とは、該液状熱媒が液化プロピレンおよび／またはプロパンと熱交換した結果、該熱交換前よりも温度が低下した熱媒をいう。本発明では、冷熱媒を熱交換器に循環使用するため熱変化を受け、熱交換後に温度が上昇するが、この場合にも便宜上冷熱媒と称する。従って、該冷熱媒をアクリル酸製造工程等で循環使用する場合には、該冷熱媒が吸熱後に蒸発器に供給され、該冷熱媒が液状であれば本願明細書に定義する液状熱媒となる。なお、後記する「反応器循環熱媒」とは、接触気相反応の反応器シェル内を循環する熱媒をいうものとする。

## 【 0 0 2 4 】

以下、本発明の好ましい態様の一例として、液状熱媒として水を使用し、原料ガスとしてプロピレンを使用し、二段接触反応によりアクリル酸を製造する場合を図 2 を用いて説明する。なお、図 2 および後記する図 3 において、アクリル酸原料等の流れを太線で示し、熱媒の流れを細線で示す。

## 【 0 0 2 5 】

まず、液状熱媒を、液状熱媒供給設備 1 からライン 1 を通って液化プロピレンをガス化するプロピレン蒸発器 3 に供給する。蒸発器 3 は、液化プロピレンを導入する配管と液状熱媒を導入する空間部とを有し、熱交換の原理によって液化プロピレンをガス化し、これによって液状熱媒が冷熱媒となる。

## 【 0 0 2 6 】

該液状熱媒としては、水やブラインを使用することができる。水は、工業用水、水道水、その他の水を使用することができる。ブラインとしては、エチレングリコールやメタノールその他の水溶液があり多岐にわたるが、本発明では、熱交換器に循環させる公知の熱媒としてのブラインを使用することができる。ブライ

ンは水よりも低温で液状を維持することができ、かつ組成により液状最低温度を調整できる等の利点がある。従って、水を使用するかブラインを使用するか、更に如何なる組成のブラインを使用するか等は、用途や目的に応じて適宜その種類を選択することができる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法においては、蒸発器 3 に供給する液状熱媒の温度に特に制限はない。蒸発器 3 に導入される時点で液状であれば、いずれにしても反応系を安定化できた冷却動力を低減できるからである。しかしながら、液化プロピレンおよび／またはプロパンのガス化では、温度 0 ～ 5 0 ℃、より好ましくは 5 ～ 4 0 ℃、特に好ましくは 5 ～ 3 5 ℃である。この理由を以下に詳記する。

## 【 0 0 2 8 】

まず、蒸発器における液化プロピレンの蒸発温度は、同器内のプロピレンの飽和蒸気圧によって変化する。この飽和蒸気圧は蒸発器に導入する液化プロピレンの運転圧力によって調整できるため、蒸発温度は、液化プロピレンの運転圧力を調整することによって任意の温度に設定できる。液化プロピレンのガス化には該蒸発温度を供給される液状熱媒の温度より低くする必要があり、内圧の低下、即ち該運転圧力を下げることになる。しかしながら、運転圧力を低下させるとガス化プロピレンの比容積が拡大し、蒸発器内での適正な蒸発速度などを保持するためには蒸発器自体の容積を大きくすることが必要となる。即ち、液状熱媒の温度が 0 ℃を下回ると蒸発器容積を大きくする必要が生じ、これに伴いガス化プロピレンの流れる配管なども太くすることも必要となる。また、運転停止時や誤動作時には蒸発器内のプロピレンの温度は供給される液状熱媒と同じ温度に上昇するため蒸発器内が高圧になり、蒸発器の設計時に過剰な耐圧性能が要求される。

## 【 0 0 2 9 】

一方、液状熱媒の温度が高い場合には上述の経緯に従い運転圧力を高くし、蒸発器の容積を低減させることができる。しかし液化プロピレンの蒸発器への供給を液化プロピレン貯蔵タンクの内圧により供給、即ち、自圧供給している場合には該貯蔵タンクの内圧が外気温によって変動するため液化プロピレンの自圧供給が困難となり、高圧供給ポンプを配設する必要が生ずる。特に、誤作動の場合に

液状熱媒の温度が高いと蒸発器内の圧力が異常に高くなる。即ち、液状熱媒が温度 50℃ を越えると、従来の水蒸気を使用する場合と同様に蒸発器や配管などの耐圧能力を高めることが必要となるのである。これらのことを考慮すると、本発明では液状熱媒を上記 0～50℃ に設定すると、水蒸気を使用していた従来法と比較して該蒸発器や配管の設計圧力や耐圧能力を低減でき、これらのサイズを小型化することもでき、優れた効果を得ることができるのである。

【0030】

得られる冷熱媒の温度は、蒸発器に導入する該液状熱媒の単位時間当たりの流量、および蒸発器に導入する液化プロピレンおよび／またはプロパンの単位時間当たりの流量によって異なる。しかしながら本発明では、上記範囲の液状熱媒を用いて、温度 -10～40℃、より好ましくは -5～35℃、特には 0～30℃ の冷熱媒を得ることが好ましい。温度 -10℃ を下回る冷熱媒を得るには液状熱媒量を少なくする必要がある、アクリル酸製造工程で使用する熱交換器に循環させる冷熱媒量を調整することが困難となる。その一方、40℃ を越えると、冷熱媒量が多量となりすぎ、またアクリル酸製造工程の何れの熱交換器で用いるにも更なる冷却が必要となり効率が劣るからである。該蒸発器での蒸発圧力は、ゲージ圧 0.2～2 MPa であることが好ましい。

【0031】

本発明では、液状熱媒を上記温度範囲とするために、液状熱媒供給設備 1 に液状熱媒温度調整器 23 を付属させ、上記範囲の温度に調整した液状熱媒を供給することができる。更に、該蒸発器 3 に供給する熱媒温度や熱媒供給量を調整するために、該蒸発器 3 と反応器 4 との間に、圧力調整器 24 やガス流量調整器 25 を配設してもよい。

【0032】

本発明では、上記のごとくして液状熱媒から熱交換して得た冷熱媒を、そのまま他の熱交換器の熱媒として使用することもできるが、ライン 2 を経て冷熱媒を更に冷凍機 13 で冷却すると、使用する熱交換器に適する温度の冷熱媒が得られるため好ましい。冷熱媒の温度が高い場合には、冷凍機 13 に冷熱媒の温度を調整する液状熱媒温度調整器 26 を併設してもよい。ここで温度を調整すると該冷

熱媒を供給する熱交換器での冷却や凝縮等を安定させることができるからである。

## 【 0 0 3 3 】

本発明では、該冷凍機 1 3 で温度調整した冷熱媒を、アクリル酸製造プラントに付属する少なくともいずれかの熱交換器の熱媒として使用する。このような熱交換器としては、アクリル酸捕集塔に付属する捕集溶剤の冷却器、アクリル酸捕集塔付属循環冷却器、溶剤分離塔付属冷却器、またはアクリル酸精製塔付属凝縮器がある。

## 【 0 0 3 4 】

例えば、冷凍機 1 3 から冷熱媒をライン 3 を通ってアクリル酸捕集塔 5 に付属する捕集溶剤の冷却器 8 に供給する。アクリル酸を高収率で捕集するには捕集溶剤の温度が低いことが好ましいため、通常は、アクリル酸捕集塔に供給する前にこれを熱交換器にて冷却し、このための熱媒を別個の冷却装置から得ているが、本発明では該冷却器 8 に循環させる熱媒として該冷熱媒を使用し、冷却動力を低減することができる。該冷熱媒を冷却器 8 に循環させる場合には、温度 0 ～ 3 5 ℃であることが好ましく、より好ましくは 5 ～ 3 0 ℃である。なお、この様な温度範囲の冷熱媒とするために、温度調整器を備えてもよい。

## 【 0 0 3 5 】

また、該捕集塔 5 には、一般に反応器 4 から供給されたアクリル酸含有ガスから持ち込まれる熱を冷却するための冷却器 9 が備えられ、捕集塔塔頂から冷却した捕集溶剤を供給し、所定の塔頂温度およびアクリル酸吸収率を保持している。本発明ではこのような冷却器 9 で使用する熱媒として、上記によって調製された冷熱媒を使用することができる。なお、冷熱媒の温度は、冷却器 8 へ供給する冷熱媒の温度と必ずしも同じでなくてもよい。従って、冷却器 9 に循環させる冷熱媒としては冷凍機 1 3 で冷却した冷熱媒に限らず、蒸発器 3 から冷凍機 1 3 に至るライン 2 から分岐させた冷熱媒を使用してもよい。該冷熱媒を冷却器 9 に循環させる場合には、温度 0 ～ 4 0 ℃であることが好ましく、より好ましくは 5 ～ 3 5 ℃である。なお、冷却器 9 で熱交換した後の冷熱媒はライン 5 を経て、また冷却器 8 で熱交換した冷熱媒はライン 4 を経て合流させ、異なる温度の冷熱媒を混

合させながらライン 6 を経て再び液状熱媒供給設備 1 に戻し、液状熱媒として再使用することが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

冷凍機 1 3 から得た冷熱媒は、ライン 3 から分岐させて溶剤分離塔 6 に付属する凝縮器 1 0 に循環させ熱交換器の熱媒として使用することができる。このために使用する冷熱媒としては、冷凍機 1 3 で冷却したものが好ましい。また、該冷熱媒を凝縮器 1 0 に循環させる場合には、温度 0 ～ 3 5 ℃であることが好ましく、より好ましくは 5 ～ 3 0 ℃である。なお、この様な温度範囲の冷熱媒とするために凝縮器 1 0 に温度調整器を備えてもよい。熱交換後の冷熱媒は、凝縮器 1 0 からライン 7 を経てライン 6 に合流させて、再び液状熱媒供給設備 1 に戻して液状熱媒として再使用することができる。

## 【 0 0 3 7 】

また、図 2 に記載されていないが、アクリル酸製造工程では一般に上記アクリル酸捕集塔や溶剤分離塔の他にアクリル酸精製塔が含まれる。このような場合には、アクリル酸精製塔に付属させて使用する熱交換器の熱媒として、上記冷熱媒を使用することができる。該冷熱媒をこれらの熱交換器に循環させる場合には、温度 2 0 ～ 3 5 ℃であることが好ましく、より好ましくは 2 0 ～ 3 0 ℃である。

## 【 0 0 3 8 】

上記は、反応器、アクリル酸捕集塔、溶剤分離塔、精製塔を含む一連のアクリル酸製造工程における一例を示したが、本発明では、該冷熱媒をアクリル酸製造プラント以外の熱交換器、アクリル酸製造に更に連続するプラントの熱交換器等に使用することもできる。アクリル酸製造工程に付属する熱交換器等で必要な全冷却熱量よりもガス化で得られる冷熱媒量から算出した冷却熱量が過剰である場合や、冷凍機 1 3 で更に冷却したために冷媒熱量が過剰である場合、更に、アクリル酸製造工程の一部の熱交換器にのみ冷熱媒を使用したために冷却に使用できる冷熱媒が過量である場合等に、これらを無駄にすることなく有効利用できるからである。しかも冷却エネルギーの低減と共に、プロピレンのガス化による潜熱を有効に利用して製造プロセスを安定化することができる。例えば、ライン 3 からの冷熱媒の一部をメタアクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステル

プラント 1 2 に付属する熱交換器に循環使用させることができる。これらで熱交換した後の冷熱媒は、ライン 8 を経てライン 6 と合流させてもよい。特に、アクリル酸を更にエステル化してアクリル酸エステルを製造する場合には、このようなエステル製造工程で使用される熱交換器に供給して使用すれば、冷熱媒移送のためのラインの配設も簡便であり好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

なお、アクリル酸捕集塔、溶剤分離塔、精製塔等が複数存在する場合や、1 つのアクリル酸捕集塔等に複数の冷却器が接続される場合には、その何れまたは全てに供給して使用してもよい。

## 【 0 0 4 0 】

また、本発明では、該冷熱媒は熱交換器で使用した後に廃棄することもできるが、上述のごとく使用後の温度レベルの異なる冷熱媒を合流させ、再び冷水塔等の液状熱媒供給設備 1 へ戻して再使用することが好ましい。大量の冷熱媒の廃棄は、環境保全の観点から好ましくなく、かつ経済的にも不利である。本発明では、熱媒の循環使用により環境保全に寄与しうる点でも優れている。液状熱媒供給設備 1 に循環した冷熱媒は、ライン 1 から液状熱媒使用設備群 2 9 に供給して使用することができ、使用後はライン 9 を介してライン 6 等に合流させて液状熱媒供給設備 1 に循環させることもできる。

## 【 0 0 4 1 】

次に、蒸発器 3 から排出されるプロピレンおよび／またはプロパンの供給路を説明する。まず、蒸発器 3 でガス化されたプロピレン等は、図示しない不活性ガス供給路や空気供給路を介して該ガスに不活性ガスや空気を混合し、原料ガスとして反応器 4 に供給する。また、本発明では上記のごとく蒸発器 3 に導入する該液状熱媒の導入量を変化させて該液化プロピレンおよび／またはプロパンのガス化量を調整することができる。即ち、本発明では、液状熱媒の導入量を調整することでアクリル酸製造工程の反応率、収率を安定させることができる。なお、蒸発器から供給されるガス化プロピレンおよび／またはプロパンの反応器への導入量を調整するには、例えばガス流量調整器 2 5 を介してガス流量を調整することもできる。



## 【 0 0 4 2 】

本発明においては、プロピレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えばプロピレンを例にとれば、原料ガス中のプロピレン濃度は 3 ～ 1 5 容量%、プロピレンに対する分子状酸素の比は 1 ～ 3 であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

## 【 0 0 4 3 】

なお、分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は 2 5 0 ℃ ～ 4 5 0 ℃、反応圧力は絶対圧 0 . 1 ～ 0 . 5 M P a、空間速度 5 0 0 ～ 3 0 0 0 h<sup>-1</sup> ( S T P ) の範囲で行うことが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

反応器 4 の種類は特に問わないが、多管式反応器を好ましく使用することができる。熱交換の効率に優れるからである。

## 【 0 0 4 5 】

また、反応器 4 に充填する触媒としては、例えば二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、前段触媒としてプロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

## 【 0 0 4 6 】

前段触媒としては、一般式  $M o^a - B i^b - F e^c - A d - B e - C f - D g - O x$  (  $M o$ 、 $B i$ 、 $F e$  はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 $A$  はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $B$  はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $C$  はリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を表し、 $D$  はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、 $O$

は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 0.1 \sim 10$ 、 $c = 0.1 \sim 10$ 、 $d = 2 \sim 20$ 、 $e = 0.001 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 30$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である）で示されるものが例示できる。

## 【0047】

また、後段触媒としては、一般式 $Mo_a - V_b - W_c - Cu_d - Ae - Bf - Cg - O_x$ （ $Mo$ はモリブデン、 $V$ はバナジウム、 $W$ はタングステン、 $Cu$ は銅、 $A$ はアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Cu$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ および $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 2 \sim 14$ 、 $c = 0 \sim 12$ 、 $d = 0.1 \sim 5$ 、 $e = 0 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である）で示されるものが例示できる。

## 【0048】

触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとしてことができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

## 【0049】

上記条件にて原料ガスを前段触媒層に導入し、主としてアクロレインを含有する生成ガスをそのまま、あるいは空気・水蒸気などを追加した後に、後段触媒層に導入してアクリル酸を製造する。

## 【0050】

具体的には、アクリル酸を生成させるために上記酸化物触媒（後段触媒）を反応器4内の反応管に充填し、前段反応で得られたアクロレイン含有ガスに必要な応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（

反応器熱媒温度) 100~380℃、好ましくは150~350℃および空間速度300~5,000 hr<sup>-1</sup> (STP) で供給し、後段反応させて、アクリル酸を得るようにする。

【0051】

なお、このような二段階接触気相酸化反応に限られず、1段ずつを異なる反応器を用いて反応させ、2段または多段で反応させ、アクリル酸含有ガスを得ることができる。この場合には、一段階の接触気相酸化反応によってアクロレイン含有ガスが生成される。同様に、プロピレンに代えてプロパンを使用して、潜熱を回収しアクリル酸の製造工程等で利用することができる。

【0052】

反応器4では多量の反応熱が発生するが、この反応熱を除去するために該反応器4に循環させる反応器循環熱媒としては、従来公知の何れをも使用することができる。このような反応器循環熱媒として、例えば溶融塩、ナイター、ダウサム系の有機熱媒であるフェニルエーテル系熱媒を例示することができる。そして、該反応管を除熱したため加熱された該反応器熱媒は、付属する熱交換器で冷却される。

【0053】

次いで、該反応器4から排出したアクリル酸含有ガスを、アクリル酸捕集塔5に供給する。該捕集塔5では捕集溶剤冷却器8を介して捕集溶剤を供給し、気液接触によりアクリル酸含有溶液を調製すると共に、ガス成分を該捕集塔5の上部から廃棄し、またはリサイクルする。アクリル酸捕集塔5では、アクリル酸捕集溶剤へのアクリル酸の捕集率が向上する。

【0054】

捕集塔5における捕集溶剤は、水、有機酸含有水、高沸点の不活性疎水性有機溶媒（ジフェニルエーテル、ジフェニル等）の従来公知の捕集溶剤を使用することができる。例えば捕集溶剤が水である場合には、アクリル酸捕集塔5より得られる該アクリル酸水溶液は、通常行なわれているアクリル酸合成の生産条件の下ではアクリル酸50~80質量%、酢酸1~5質量%、水20~40質量%の範囲のものが一般的である。但し、これらの比率は、酸化反応器または該捕集塔の

運転条件で変化するものである。なお、アクリル酸捕集塔の塔頂温度は 4 0 ~ 7 0 °C の範囲であることが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

次いで、アクリル酸含有溶液を溶剤分離塔 6 へ供給し、アクリル酸と溶剤とを分離する。該塔の塔頂留出物は、付属凝縮器 1 0 により凝縮、冷却される。なお、アクリル酸捕集溶剤が、例えば水のようにアクリル酸よりも低沸点である場合には該塔の塔底から、また、前述の高沸点溶剤である場合には該塔の塔中からアクリル酸が得られる。いずれの場合にも、該塔はこれらの溶剤を使用する場合の従来公知の条件により運転することができる。そして、アクリル酸製品を得るために、該溶剤分離塔の後流に図 2 には図示しないアクリル酸精製塔が必要である場合にも、その該精製塔の稼動条件は従来公知の条件を使用することができる。

## 【 0 0 5 6 】

また、図示しない精製塔が必要である場合には、該塔には塔頂留出物を凝縮、冷却させるための凝縮器 1 1 を併設することになるが、該凝縮器にて使用する熱媒には、上記ガス化に際して調製した冷熱媒を使用することができる。このようにして該凝縮器 1 1 で使用した熱媒は、液状熱媒供給設備 1 に循環させてもよい。なお、図 2 および 3 は、アクリル酸捕集溶剤としてアクリル酸より低沸点のものを使用し、溶剤分離塔の塔底からアクリル酸含有溶液を回収するプロセスを記載した。

## 【 0 0 5 7 】

これに対して、高沸点溶剤を使用してアクリル酸を捕集し、溶剤分離塔の塔中から得たアクリル酸を更に精製するアクリル酸製造工程も含め、少なくとも蒸発器を有し、これによって得られたガス化プロピレンおよび／またはプロパンを得る工程を含むアクリル酸の製造方法において、得られた冷熱媒を熱交換用を使用する場合は、本願明細書で使用するアクリル酸の製造方法に該当する。従って、単にアクリル酸を製造する場合に限られず、その工程の一部をアクリル酸エステル化物の製造工程に分岐する工程を含む場合も、本発明のアクリル酸の製造方法に含まれる。

## 【 0 0 5 8 】

このようなアクリル酸からアクリル酸エステルを製造するプロセスを含む場合では、例えば溶剤分離塔 6 の塔底からアクリル酸を得てこれをアクリル酸エステル化工程に送り、そのままアクリル酸エステルの製造原料として用いることができる。この様なアクリル酸エステル製造工程では、低沸物の分離工程、高沸物の分離工程、アクリル酸エステルの精製工程等を有し、各工程において冷却器や凝縮器を付属させて熱交換することが一般的であるが、本発明では、上記ガス化に際して調製された冷熱媒を、これらの熱交換用に使用することもできる。

## 【 0 0 5 9 】

次に、液状熱媒としてブラインを使用してアクリル酸を製造する場合を、図 3 を用いて説明する。

## 【 0 0 6 0 】

液状熱媒として使用するブラインは、液状熱媒タンク 2 7 から L 1 1 を通って液状熱媒加熱器 2 に送られる。液状熱媒供給タンクが熱媒温度調整器 2 3 を併設する場合には、液状熱媒の加熱器 2 は不要であるが、特にブラインは水よりも低温を維持できる。例えば、冷熱媒を循環使用している（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステル製造設備の一部が停止している場合には、液状熱媒の温度が低くなりすぎる場合がある。従って、この様な場合には、該液状熱媒加熱器 2 で温度 0 ～ 5 0 ℃ に調整した後に、ライン 1 - 1 を介して蒸発器 3 に導入する。ブラインを使用すれば、例えばエチレングリコール濃度 3 0 質量 % のブラインを温度 0 ～ 3 0 ℃ で蒸発器 3 に供給して、温度 - 5 ～ 2 5 ℃ の冷熱媒が得られる。

## 【 0 0 6 1 】

なお、各熱交換器で使用した後の冷熱媒は、液状熱媒タンク 2 7 に収納しその後続くライン 1 1 の途上に設けた液状熱媒送液ポンプ 2 8 を介して熱媒を移送することもできる。このような液状熱媒タンクを設ければ、該熱媒系流路の圧力を緩衝し、液状熱媒中に少量漏れ込む非凝縮性ガスを分離することもできる。特に、ブラインは水よりも低温の冷熱媒となるため、循環使用後の熱媒の全量を蒸発器 3 に循環させず一部のみを蒸発器 3 に循環させ、これを冷熱媒として使用することもできる。例えば、液状熱媒送液ポンプ 2 8 からライン 1 1 を経て流れる

液状熱媒の一部を蒸発器 3 に循環させて冷却し、蒸発器 3 の冷熱媒の通路であるライン 2 を経て、ライン 1 1 と合流させる。この様にして、冷却されて得た冷熱媒は、ライン 1 1、ライン 2 を流れる熱媒温度と異なる。このため、合流後のラインをライン 1 2 とした場合に、ライン 1 2 から直接にアクリル酸捕集塔付属循環冷却器 9 へ送り、冷却水として使用することができる。なお、ライン 1 2 を経て冷凍機 1 3 へ移送して更に冷却しその後にアクリル酸捕集塔付属循環冷却器 9 等へ送り、冷却水として使用してもよい。

【 0 0 6 2 】

一方、該蒸発器 3 でガス化したプロピレンは反応器 4 に供給するが、以下、冷熱媒の循環使用と反応器への原料ガスの供給等は、図 2 における使用と同様である。

【 0 0 6 3 】

なお、図 3 では、液状熱媒にブラインを使用し、液状熱媒タンク 2 7 等を併設する場合を示したが、図 3 に従い液状熱媒として水を用いることができ、同様に図 2 に従い、液状熱媒としてブラインを用いることもできる。

【 0 0 6 4 】

本発明の第 2 は、蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製する手段、該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応してアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得る手段、該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造に付属する熱交換器で使用する手段とを含む、アクリル酸またはアクロレインの製造装置である。

【 0 0 6 5 】

アクリル酸は、プロピレンおよび／またはプロパンの接触気相酸化反応によりアクロレインを経て製造される。本発明の製造装置によれば、液化プロピレンおよび／またはプロパンの潜熱を回収すると同時にアクリル酸またはアクロレイン製造工程を安定化し、これによって高品質のアクリル酸を製造し、同時にアクリル酸等の製造工程で熱交換器で冷却する電力エネルギー量を低減することができる。

## 【0066】

本発明の装置における、「蒸発器に導入した液化プロピレンおよび／またはプロパンを該蒸発器に液状熱媒を供給してガス化すると共に潜熱を回収して冷熱媒を調製する手段」としては、例えば、図2または3に示す蒸発器3がある。該蒸発器3内の液化プロピレン用配管にプロピレンを供給すると共に、該配管を内蔵する蒸発器3内に液状熱媒を導入すると熱交換がなされ、液状熱媒が液化プロピレンのガス化に伴う潜熱を吸収して冷却し冷熱媒を調製する。該冷熱媒調製手段は、液状熱媒を熱交換して冷熱媒を得るための付属設備として、液状熱媒を貯留する液状熱媒供給設備1、液状熱媒をガス化に適する温度に加熱する加熱器2、更に、液状熱媒の温度を測定し、次いで蒸発器3に供給するに適する温度に調整する液状熱媒温度調整器23を有していてもよい。

## 【0067】

また、「該ガス化プロピレンおよび／またはプロパンを接触気相酸化反応してアクリル酸またはアクロレイン含有ガスを得る手段」としては、接触気相酸化反応器4が例示できる。このような反応器4の種類や使用条件は、アクリル酸を製造する公知の条件を使用することができる。

## 【0068】

該冷熱媒を「該冷熱媒を該アクリル酸またはアクロレインの製造で使用する熱交換器で使用する手段」としては、冷熱媒を該熱交換器に供給するための該蒸発器3から各熱交換器に至る配管、ライン2、3および11、各種熱交換器等がある。該配管には、冷熱媒の液状熱媒温度調整器26等の温度調整手段や流量調整手段としてガス流量調整器25を含めることができ、更に該冷熱媒を更に冷却するための冷凍機13や、液状熱媒温度調整器26を配設することもできる。

## 【0069】

また、本発明の製造装置は、「該熱交換器で使用した冷熱媒を、該冷熱媒を調製する手段に循環する手段を含む」ことができる。このような循環手段としては、上記熱交換器に循環させた冷熱媒を液状熱媒供給設備1に循環させるための配管、ライン4、5、6、7、8、9および11がある。この様な配管には、更に液状熱媒送液ポンプ28を配設することができる。

## 【0070】

本発明では、従来廃棄されていた潜熱を有効利用する結果、冷却エネルギーを低減することができる。従って、従来は必要とされていた各熱交換器を稼動するための電力配線等が不要となる。

## 【0071】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

## 【0072】

## (触媒の製造例)

純水 150 リットルを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム 100 kg およびパラタングステン酸アンモニウム 6.3 kg を溶解した。この液に別に硝酸コバルト 55 kg を 100 リットルの純水に、硝酸第二鉄 19 kg を 30 リットルの純水に、硝酸ビスマス 22.9 kg を濃硝酸 6 リットルを加えた純水 30 リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き 20 質量% シリカゾル溶液 14.2 kg および硝酸カリウム 0.29 kg を 15 リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径 5 mm の円柱状に成形し、460℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た。

## 【0073】

## (実施例 1)

図 2 に示す製造装置を用いてアクリル酸を製造した。まず、液状熱媒供給設備 1 から液状熱媒温度調整器 23 で温度 30℃に調整した水をプロピレン蒸発器 3 へ流量  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  で供給した。一方、液化プロピレンを該蒸発器 3 に流量 2500 kg/h で供給した。プロピレン蒸発圧力は、ゲージ圧 0.6 MPa である。これにより、温度 27℃の冷熱媒が流量  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  で得られた。この冷熱媒を冷凍機 13 で温度 20℃に冷却した。

## 【0074】

この冷熱媒を捕集溶剤冷却器 8、溶剤分離塔付属凝縮器 10、および図示しない精製塔付属凝縮器 11 に循環使用し、その後この冷熱媒を液状熱媒供給設備 1



に循環させて使用した。また、アクリル酸捕集塔付属冷却器 9 へは、ライン 2 から直接温度 27℃ の冷熱媒を供給した。

【0075】

なお、上記接触気相酸化反応 4 の反応管には製造例でえた触媒（組成 Mo : 12、Bi : 1、Fe : 1、Co : 4、W : 0.5、Si : 1、K : 0.06 の組成モル比）を 5.6 m<sup>3</sup> 充填した。また、原料ガスの組成は、プロピレン 6 vol %、酸素 12 vol %、水蒸気 9 vol %、窒素等 73 vol % とし、原料ガスを触媒接触時間が 2 秒となるように投入した。結果を以下に示す。

【0076】

蒸発器のプロピレンガスの圧力変動：± 2 kPa 以下

冷凍機の消費電力：467 MWh / Y

運転開始直後のアクリル酸吸収効率：99.5 %

運転 6 月後のアクリル酸吸収効率：99.4 %

運転 1 年後のアクリル酸吸収効率：99.2 %

重合物発生に伴う装置停止：0 回 / 年。

【0077】

（比較例 1）

液状熱媒にかえて温度 120℃、ゲージ圧 0.1 MPa の飽和水蒸気をプロピレン蒸発器 3 へ流量 390 kg / h で供給し、冷熱媒を得ることなくかつ熱交換後の水蒸気を廃棄し、付属施設の熱交換用熱源は全て液状熱媒供給設備、および冷凍機から得た以外は、実施例 1 と同様にしてアクリル酸を製造した。なお、プロピレン蒸発圧力は、ゲージ圧 1.0 MPa である。結果を以下に示す。

【0078】

蒸発器のプロピレンガスの圧力変動：± 10 ~ 20 kPa 以下

冷凍機の消費電力：937 MWh / Y

運転開始直後のアクリル酸吸収効率：99.5 %

運転 6 月後のアクリル酸吸収効率：97.2 %

運転 1 年後のアクリル酸吸収効率：測定できず

重合物発生に伴う装置停止：2 回 / 年。

## 【0079】

## (実施例 2)

図 3 に示す製造装置を用いてアクリル酸を製造した。まず、液状熱媒供給設備 1 から液状熱媒温度調整器 23 で温度  $12^{\circ}\text{C}$  に調整したブライン（エチレングリコール 30 質量% 水溶液）をプロピレン蒸発器 3 へ流量  $120\text{ m}^3/\text{h}$  で供給した。プロピレン蒸発圧力は、ゲージ圧  $0.4\text{ MPa}$  である。一方、液化プロピレンを該蒸発器 3 に流量  $4200\text{ kg/h}$  で供給した。これにより、温度  $9^{\circ}\text{C}$  の冷熱媒が流量  $120\text{ m}^3/\text{h}$  で得られた。この冷熱媒を液状熱媒供給設備 1 からの液状熱媒と合流した後、冷凍機 13 で温度  $8^{\circ}\text{C}$  に冷却した。

## 【0080】

この冷熱媒を精製塔付属凝縮器 11 に循環しない以外は、実施例 1 と同様にして循環使用した。

## 【0081】

なお、上記接触気相酸化反応 4 の反応管には製造例でえた触媒（組成  $\text{Mo} : 1$ 、 $\text{Bi} : 1$ 、 $\text{Fe} : 1$ 、 $\text{Co} : 4$ 、 $\text{W} : 0.5$ 、 $\text{Si} : 1$ 、 $\text{K} : 0.06$  の組成モル比）を  $5.6\text{ m}^3$  充填した。また、原料ガスの組成は、プロピレン 6 vol %、酸素 12 vol %、水蒸気 9 vol %、窒素等 73 vol % とし、原料ガスを触媒接触時間が 2 秒となるように投入した。結果を以下に示す。

## 【0082】

蒸発器のプロピレンガスの圧力変動： $\pm 2\text{ kPa}$  以下

冷凍機の消費電力： $3063\text{ MWh/Y}$

運転開始直後のアクリル酸吸収効率： $99.6\%$

運転 6 月後のアクリル酸吸収効率： $99.4\%$

運転 1 年後のアクリル酸吸収効率： $99.3\%$

重合物発生に伴う装置停止： $0\text{ 回/年}$ 。

## 【0083】

## (比較例 2)

液状熱媒にかえて温度  $120^{\circ}\text{C}$ 、ゲージ圧  $0.1\text{ MPa}$  の飽和水蒸気をプロピレン蒸発器 3 へ流量  $650\text{ kg/h}$  で供給し、冷熱媒を得ることなくかつ熱交

換後の水蒸気を廃棄し、付属施設の熱交換用熱源は全て液状熱媒供給設備、および冷凍機から得た以外は、実施例 2 と同様にしてアクリル酸を製造した。なお、プロピレン蒸発圧力は、ゲージ圧 1. 0 MP a である。結果を以下に示す。

【0 0 8 4】

蒸発器のプロピレンガスの圧力変動：± 1 0 ~ 2 0 k P a 以下

冷凍機の消費電力：3 8 3 5 MW h / Y

運転開始直後のアクリル酸吸収効率：9 9 . 4 %

運転 6 月後のアクリル酸吸収効率：9 7 . 0 %

運転 1 年後のアクリル酸吸収効率：測定できず

重合物発生に伴う装置停止：2 回 / 年。

(結果)

(1) 比較例 1 では、蒸発器のプロピレンガスの圧力変動が、設定値の ± 1 0 ~ 2 0 k P a 以下の変動を示したが、実施例 1 では、設定値の ± 2 k P a 以下の変動であった。

【0 0 8 5】

(2) 実施例 1 と比較例 1 との冷凍機の消費電力を測定したところ、実施例 1 では 4 6 7 MW h / Y であり、比較例 1 では、9 3 7 MW h / Y のケースであり、その差は、4 7 0 MW h / Y となった。

【0 0 8 6】

(3) 実施例 2 と比較例 2 との冷凍機の消費電力を測定したところ、実施例 2 では 3 0 6 3 MW h / Y であり、比較例 2 では、3 8 3 5 MW h / Y のケースであり、その差は、7 7 2 MW h / Y となった。

【0 0 8 7】

(4) 比較例 1、2 では、捕集塔でのアクリル酸吸収効率が、運転当初は 9 9 . 5 % であっても、6 カ月経過後には、9 7 % に低下したが、実施例 1、2 では、運転開始 1 年後においても捕集塔でのアクリル酸吸収効率が 9 9 . 0 % を維持した。この結果、溶剤分離塔の負荷も安定し、また、容易に所定温度の熱媒が付属凝縮器に供給されるようになったため、該塔の負荷も安定し、また、容易に熱交換器に供給される熱媒が容易に供給され、各塔の真空発生装置等での重合に起

因する装置運転停止が無くなった。

【0088】

【発明の効果】

本発明によれば、液状熱媒を使用して潜熱を回収するため、従来の水蒸気を使用する場合と比較してプロピレンおよび／またはプロパンのガス化が安定化し、反応器にプロピレン等を安定して供給することができる。これにより、アクリル酸捕集塔、溶剤分離塔、精製塔等における吸収、蒸留を安定化することができる。同時に、液状熱媒を介して調製した冷熱媒をアクリル酸等の製造工程の熱交換器で使用し、冷却エネルギーを減少することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、従来の接触気相酸化反応によるアクリル酸の製造プロセスの例をアクリル酸原料等の流れを太線で、冷却水の流れを細線で示したものである。

【図2】 図2は、液状熱媒として水を使用し、原料ガスとしてプロピレンを使用し、二段接触反応によりアクリル酸を製造する本発明の好ましい実施例を示したものである。

【図3】 図3は、液状熱媒としてブラインを使用してアクリル酸を製造する本発明の好まし実施例を示した図である。

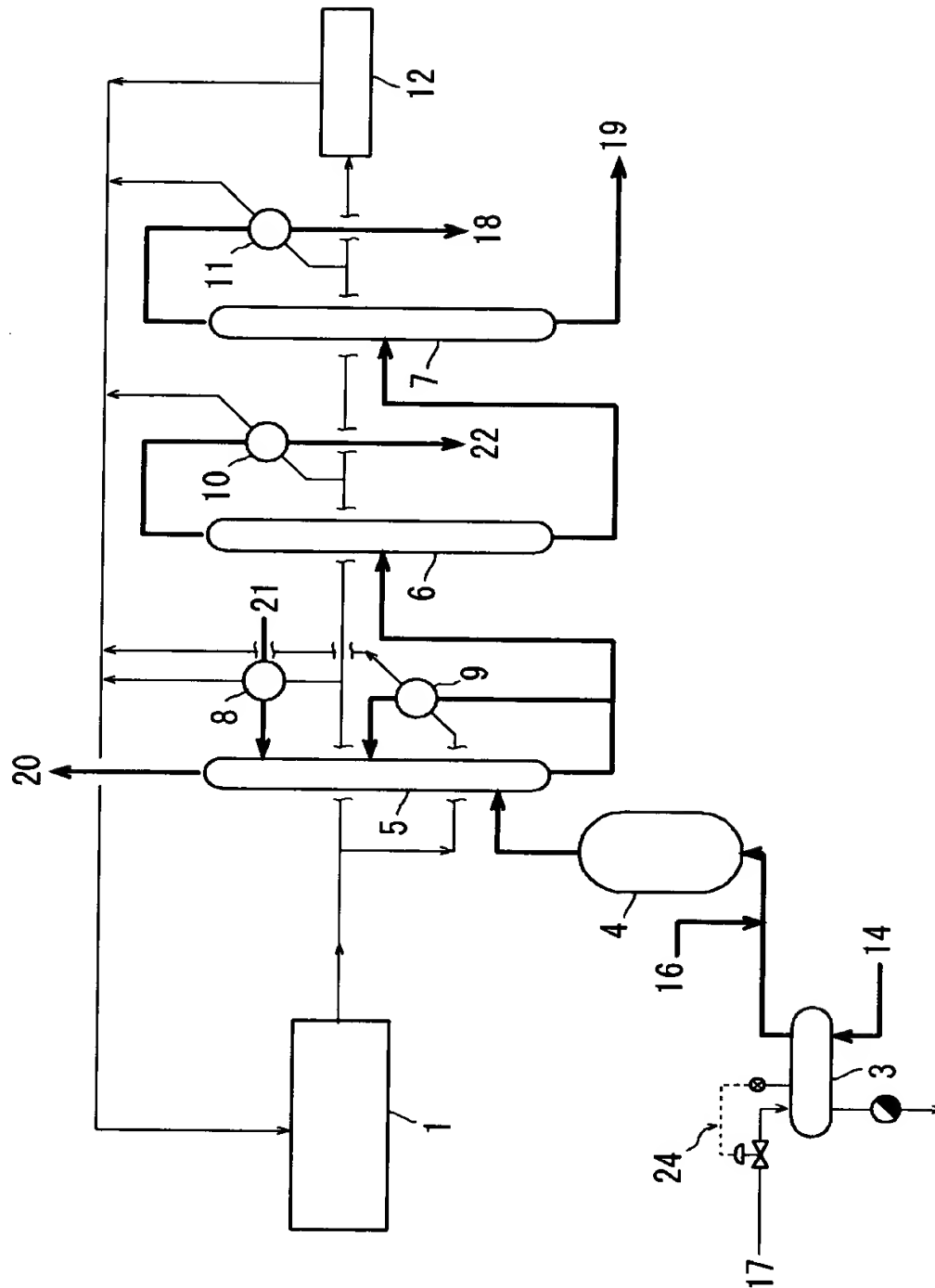
【符号の説明】

- 1・・・液状熱媒供給設備
- 2・・・液状熱媒加熱器
- 3・・・プロピレンおよび／またはプロパン蒸発器
- 4・・・気相接触反応装置
- 5・・・アクリル酸捕集塔
- 6・・・溶剤分離塔
- 7・・・精製塔
- 8・・・捕集溶剤冷却器
- 9・・・アクリル酸捕集塔付属循環冷却器

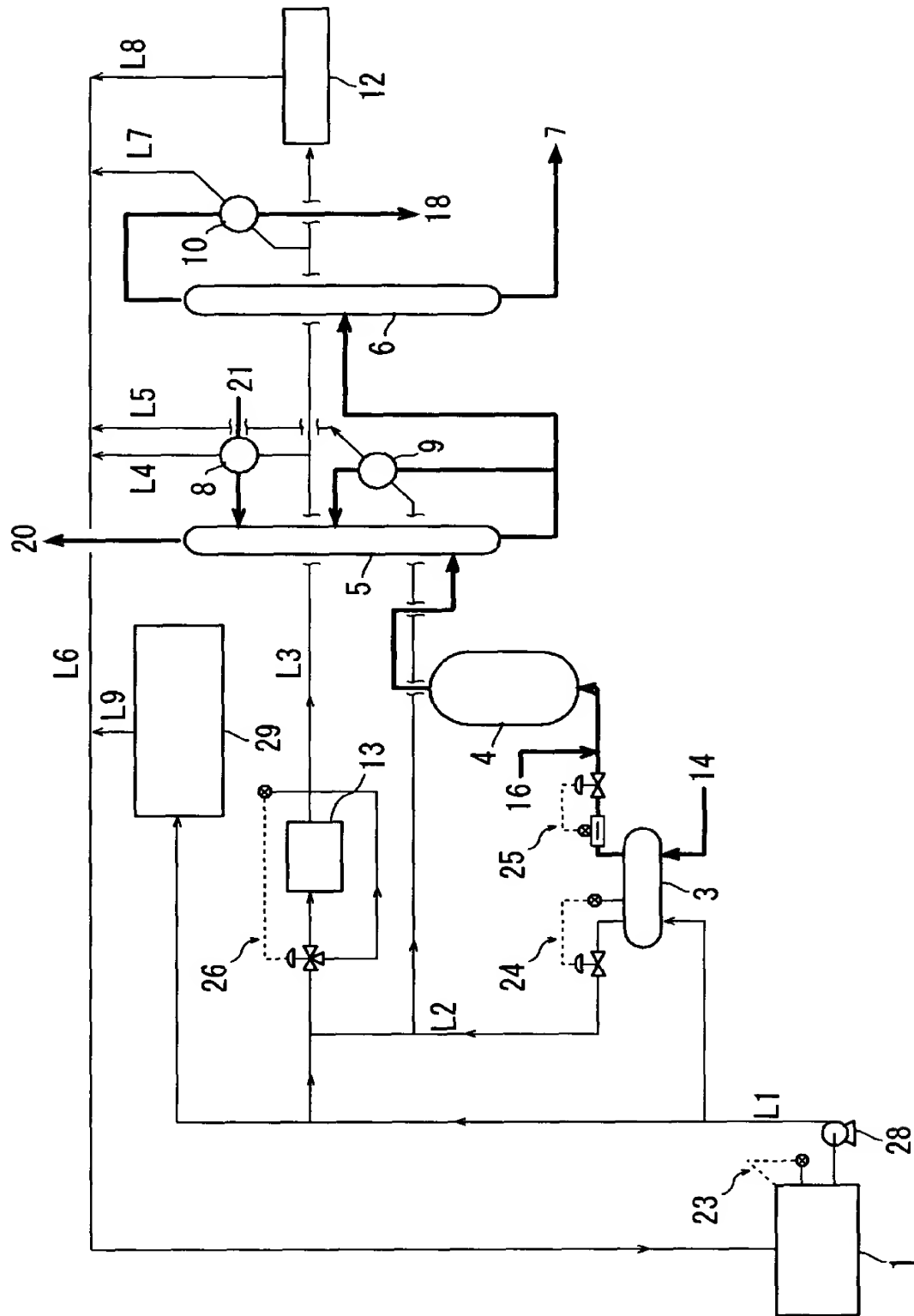
- 1 0・・・溶剤分離塔付属凝縮器
- 1 1・・・精製塔付属凝縮器
- 1 2・・・メタアクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルプラント
- 1 3・・・冷凍機
- 1 4・・・液化プロピレンおよび／またはプロパンガス
- 1 6・・・空気
- 1 7・・・蒸気
- 1 8・・・アクリル酸
- 1 9・・・副生成物含有液
- 2 0・・・廃ガス
- 2 1・・・アクリル酸捕集溶剤
- 2 2・・・溶剤
- 2 3・・・液状熱媒温度調整器
- 2 4・・・圧力調整器
- 2 5・・・ガス流量調整器
- 2 6・・・液状熱媒温度調整器
- 2 7・・・液状熱媒タンク
- 2 8・・・液状熱媒送液ポンプ
- 2 9・・・液状熱媒使用設備（群）
- L 1～L 1 2・・・液状熱媒または冷熱媒の配管

【書類名】 図面

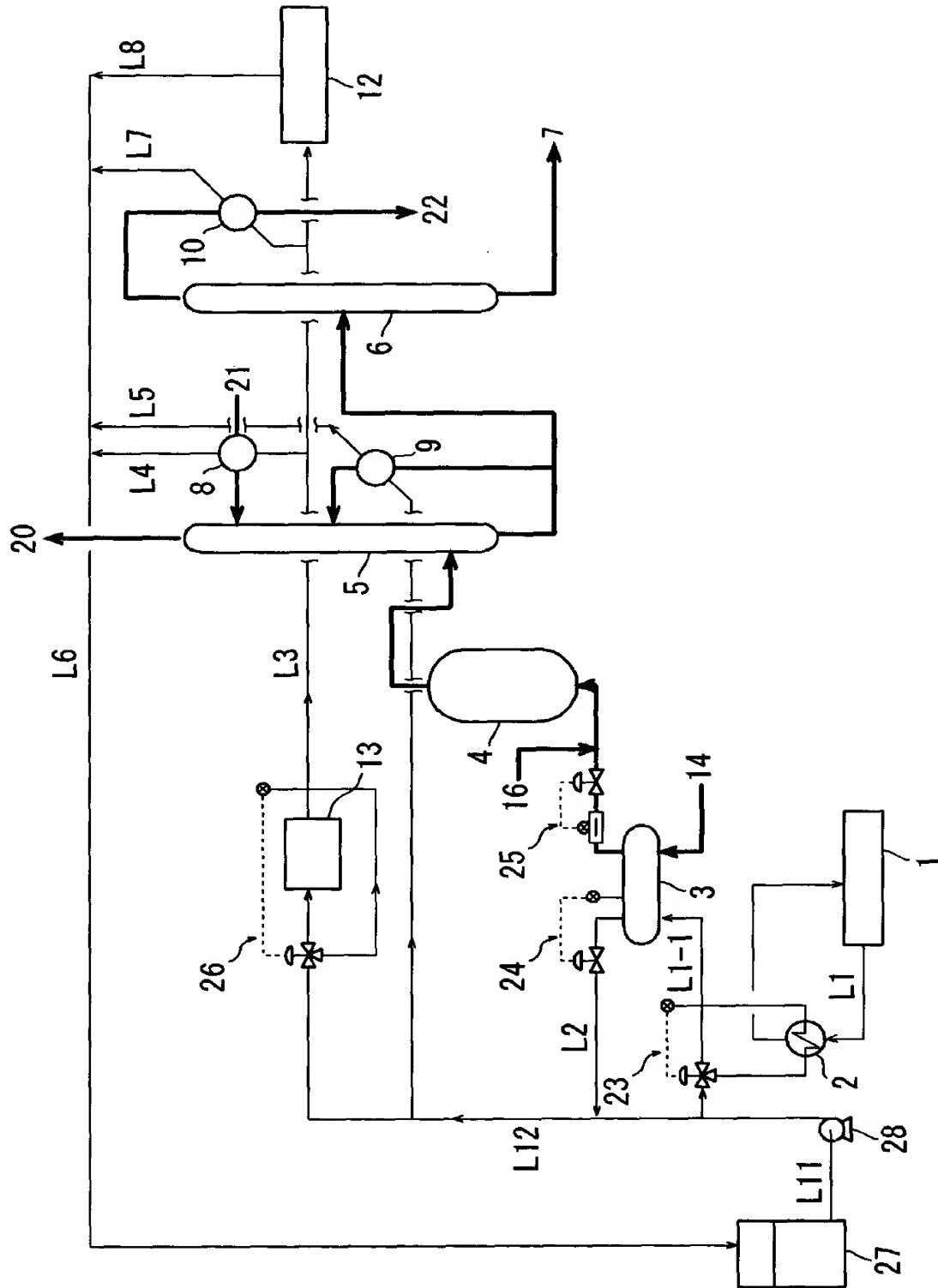
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造工程で発生する潜熱を有効利用するアクリル酸等の製造方法およびその製造装置を提供する。

【解決手段】 液化プロピレン等をガス化する際に発生する潜熱を用いて熱媒から冷熱媒を調製し、これを該アクリル酸またはアクロレインの製造工程で使用する熱交換器で使用する。該、方法によれば、従来廃棄されていた潜熱を有効利用し、製造工程で別途必要とされていた冷却エネルギーを低減することができる。また、冷熱媒を液状の熱媒を用いて回収することで、プロピレン等のガス化を安定化することができ、これによりアクリル酸の製造が安定化できる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒